

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-024495

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

B01J 20/20

B01J 20/28

C01B 31/02

(21)Application number : 10-193363

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 08.07.1998

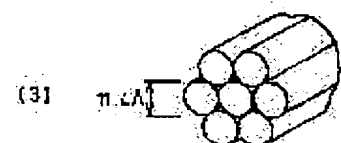
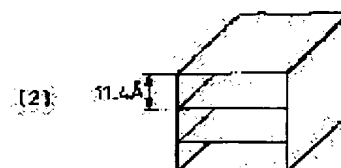
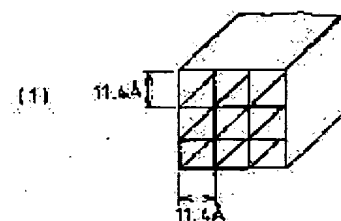
(72)Inventor : NAKAMURA NAOKI

(54) GAS OCCLUSION MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a gas occlusion material having the storage efficiency higher than the storage efficiency of active carbon.

SOLUTION: This gas occlusion material consists of at least either of plane molecules and annular molecules. Gas is adsorbed between the planes of the plane molecules or within the rings of the annular molecules. The ring size of the annular molecules is adequately slightly larger than the size of the gaseous molecules. Further, the gaps for adsorption are formed among the plane molecules and an occlusion quantity is improved by including spherical molecules.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-24495

(P2000-24495A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 J 20/20		B 0 1 J 20/20	B 4 G 0 4 6
20/28		20/28	A 4 G 0 6 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-193363

(22) 出願日 平成10年7月8日 (1998.7.8)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 中村 直樹

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外2名)

Fターム(参考) 4G046 CA02 CB02 CB08

4G066 AA04B AB03B AB05B AB10B

AB12B AB30B BA03 BA09

BA12 BA42 CA51 EA13 FA25

FA31

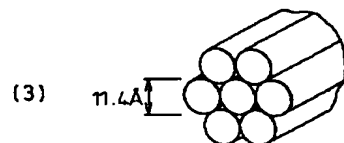
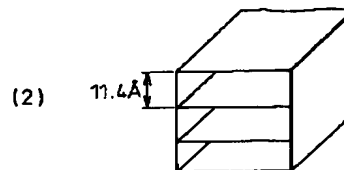
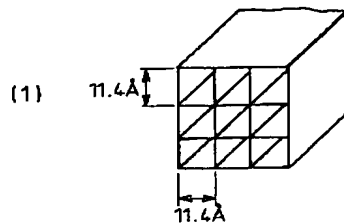
(54) 【発明の名称】 ガス吸蔵材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活性炭よりも高い貯蔵効率のガス吸蔵材を提供する。

【解決手段】 平面分子および環状分子のうちの少なくとも一方から成るガス吸蔵材。平面分子の平面間または環状分子の環内にガスが吸着される。環状分子の環サイズはガス分子のサイズよりやや大きめが適当である。更に球状分子を含むことにより平面分子間に吸着のための空隙が形成され、吸蔵量が向上する。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平面分子および環状分子のうちの少なくとも一方から成るガス吸蔵材。

【請求項 2】 更に球状分子を含む請求項 1 記載のガス吸蔵材。

【請求項 3】 平面分子材料の粉末、環状分子材料の粉末、または両者の混合粉末、またはこれら三者のいずれかと球状分子材料の粉末との混合粉末に、容器内で超音波振動を印加して充填密度と分散度を高めることを特徴とするガス吸蔵材の製造方法。

【請求項 4】 平面分子の膜と球状分子の膜とを交互に成膜することを特徴とするガス吸蔵材の製造方法。

【請求項 5】 請求項 4 記載の方法において、スプレー法により球状分子を分散させることを特徴とするガス吸蔵材の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、吸着によるガス吸蔵材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 水素や天然ガスのように 10 気圧程度までの比較的低压で液化しないガスを貯蔵するために、ガス吸蔵材として活性炭を用いることが提案されている（例えば特開平 9-86912 号公報を参照）。活性炭には、ヤシガラ系、繊維系、石炭系等があるが、圧縮天然ガス（CNG）や液化天然ガス（LNG）等の従来のガス貯蔵方法に比べて、貯蔵効率（貯蔵容器単位容積当たり貯蔵ガス体積）が劣るという問題があった。これは、活性炭の持つ種々のサイズの細孔のうち、限られたサイズの細孔のみが有効な吸着サイトとして機能するためである。例えば、メタンが吸着されるのはマイクロポア（2 nm 以下）のみであり、それ以外のサイズの細孔（メソポア：2～50 nm 程度、マクロポア：50 nm 以上）はメタン吸着にあまり寄与しない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、活性炭よりも高い貯蔵効率のガス吸蔵材を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明によれば、平面分子および環状分子のうちの少なくとも一方から成るガス吸蔵材が提供される。これは、更に球状分子を含むことができる。本発明のガス吸蔵材においては、平面分子の平面間または環状分子の環内にガスが吸着される。環状分子の環サイズはガス分子のサイズよりやや大きめが適当である。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明によるガス吸蔵材の理想モデルの構造例を図 1 に示す。C 原子の直径 0.77 Å、C-C 結合の距離 1.54 Å を基本に、対象とするガス

分子の吸着にとって理想的なサイズの空隙を構成することができる。図示の例では、メタン吸着のための理想的な空隙サイズ 11.4 Å を実現させている。

【0006】 図 1（1）はハニカム構造モデルであり、一辺 11.4 Å の正方形グリッド状の断面形状を持ち、空隙率は 77.6% である。図 1（2）はスリット構造モデルであり、幅 11.4 Å のスリットを積層した構造を持ち、空隙率は 88.1% である。図 1（3）はナノチューブ構造モデル（例えばカーボン数 53 個、シングルウォール）であり、直径 11.4 Å のカーボンナノチューブを束ねた構造を持ち、空隙率は 56.3% である。

【0007】 図 2 に、図 1 の各構造モデルの本発明のガス吸蔵材による体積貯蔵効率 V/V_0 を、従来の各種貯蔵方式と比較して示す。本発明の吸蔵材を構成するための平面分子として用いられる典型的なものは、コロネン、アントラセン、ピレン、ナフト（2,3-a）ピレン、3-メチルコナントレン、ビオラントロン、7-メチルベンズ（a）アントラセン、ディベンズ（a, h）アントラセン、3-メチルコルアントラセン、ディベンゾ（b, d e f）クリセン、1,2;8,9-ディベンゾペンタセン、8,16-ビラントレンジオン、コラニユレン、オバレン等である。各構造式を図 3 に示す。

【0008】 環状分子として用いられる典型的なものは、フタロシアニン、1-アザ-15-クラウン 5-エーテル、4,13-ディアザ-18-クラウン 6-エーテル、ディベンゾ-24-クラウン 8-エーテル、1,6,20,25-テトラアザ（6,1,6,1）パラシクロファン等である。各構造式を図 4 に示す。球状分子として用いられる典型的なものは、フラーレン類であり、分子中の C 原子の個数により C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₈₄ 等がある。代表として C₆₀ の構造式を図 5 に示す。

【0009】 球状分子が共存すると、特に平面分子間のスペーサとして機能し、水素、メタン、プロパン、CO₂、エタン等のガス分子の吸着に適したサイズである 2.0～2.0 Å の空隙が形成される。例えばフラーレン類は直径 10～18 Å であり、特にメタンの吸着に適したマイクロポア構造を形成するのに適している。スペーサ作用を得るために、球状分子を 1～50 wt% 程度添加する。

【0010】 本発明のガス吸蔵材の一つの望ましい態様は粉末状であり、平面分子材料の粉末、環状分子材料の粉末、または両者の混合粉末、またはこれら三者のいずれかと球状分子材料の粉末との混合粉末として、適当な容器に装填して用いる。その際、容器内で超音波振動を印加することにより、充填密度を高めると同時に分散度を高めて分子同士の凝集を防止することが望ましい。

【0011】 本発明のガス吸蔵材の別の望ましい態様は、平面分子と球状分子とが交互に成膜された状態である。その際、スプレー法により球状分子を分散させるこ

とが望ましい。このような平面分子／球状分子の交互成膜は、電子ビーム蒸着法、分子線エピタキシー（MBE）法、レーザーアブレーション法等の通常の成膜技術により行うことができる。

【0012】図6に、交互成膜の進行過程を概念的に示す。まずステップ（1）では、基板上にスペーサ分子（球状分子）を分散させる。これは例えばスペーサ分子を分散媒（エタノール、アセトン等の揮発性溶媒等）に分散した分散液をスプレーにより散布することにより実現できる。スペーサ分子は、MBE法、レーザーアブレーション法等の真空成膜法により単分子層レベル以下の成膜速度（ $1 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下）で短時間の蒸着で形成することもできる。次にステップ（2）では、適当な成膜法により平面分子を堆積させると、個々の平面分子は複数の球状分子上に懸架される。これにより、基板表面から間隔を開けて保持された形の平面分子層が形成される。ステップ（3）では、ステップ（2）で形成された平面分子層の上にステップ（1）と同様にしてスペーサ分子を散布する。更にステップ（4）で、ステップ（2）と同様に平面分子層を形成する。以後同様のステップを引き続き行うことにより、必要な厚さのガス吸蔵材が形成できる。

【0013】平面分子層としては、上記平面分子の他、グラファイト、窒化ホウ素等の層状物質が用いられる。更に、金属、セラミックス等の成膜可能な材料を用いることができる。

【0014】

【実施例】【実施例1】本発明によるガス吸蔵材を下記配合により調製した。

用いた粉末

環状分子：1，6，20，25-テトラアザ（6，1，6，1）パラシクロファン粉末

【実施例2】本発明によるガス吸蔵材を下記配合により調製した。

【0015】用いた粉末

平面分子：3-メチルコナントレン粉末、配合量90wt%

球状分子： C_{60} 粉末、配合量10wt%

【実施例3】実施例2で調製した本発明によるガス吸蔵材を容器に入れ、周波数50Hzの超音波を10分間印

加した。

【0016】上記の実施例1～3で調製した本発明のガス吸蔵材について、種々の圧力下でのメタン吸着量を測定した。比較のために、活性炭（平均粒径5mm）およびCNGについても併せて測定した。測定条件は下記のとおりであった。

〔測定条件〕

温度：25℃

吸着材充填容積：10cc

その結果、図7に示すように、本発明の実施例1、2、3で調製したガス吸蔵材は、活性炭に比べて顕著にメタン吸着量が向上していることが分かる。更に、実施例1よりも球状分子を添加した実施例2、更に超音波印加した実施例3というように吸着量が向上していることが分かる。すなわち実施例2は球状分子のスペーサ効果により適度な空隙が確保されたことにより、実施例1に比べて吸着量が増加した。また実施例3は超音波印加で充填密度および分散度が向上したことにより実施例2よりも更に吸着量が増加した。

【0017】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、活性炭よりも高い貯蔵効率のガス吸蔵材が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1（1）～（3）は、本発明によるガス吸蔵材の理想モデルの構造例を示す模式図である。

【図2】図2は、図1の各構造モデルと従来のガス貯蔵方式について、体積貯蔵効率 V/V_0 を比較して示すグラフである。

【図3】図3は、平面分子の典型例を示す構造式である。

【図4】図4は、環状分子の典型例を示す構造式である。

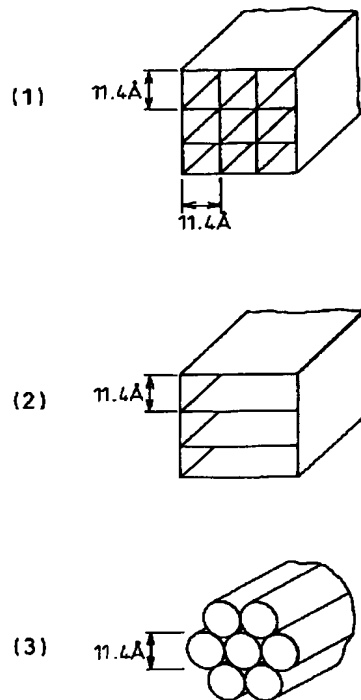
【図5】図5は、球状分子の典型例を示す構造式である。

【図6】図6は、平面分子層の形成と球状分子の散布とを交互に行う手順を示す概念図である。

【図7】図7は、本発明によるガス吸蔵材と従来のガス吸蔵材について、種々の圧力下におけるメタン吸着量の測定結果を示すグラフである。

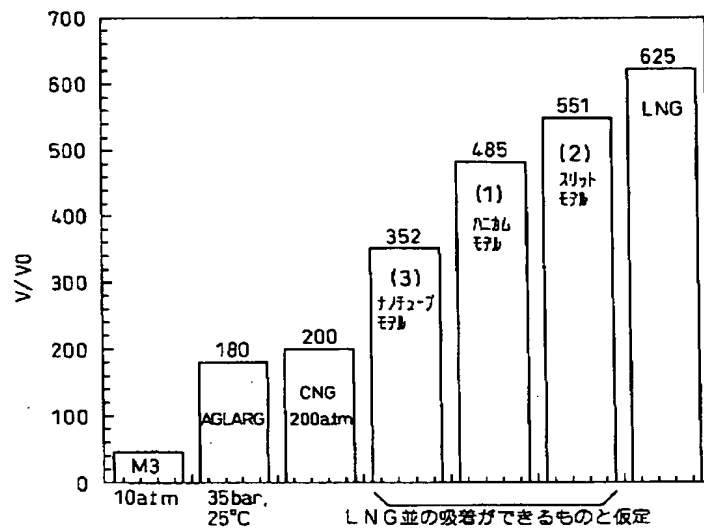
【図 1】

図 1



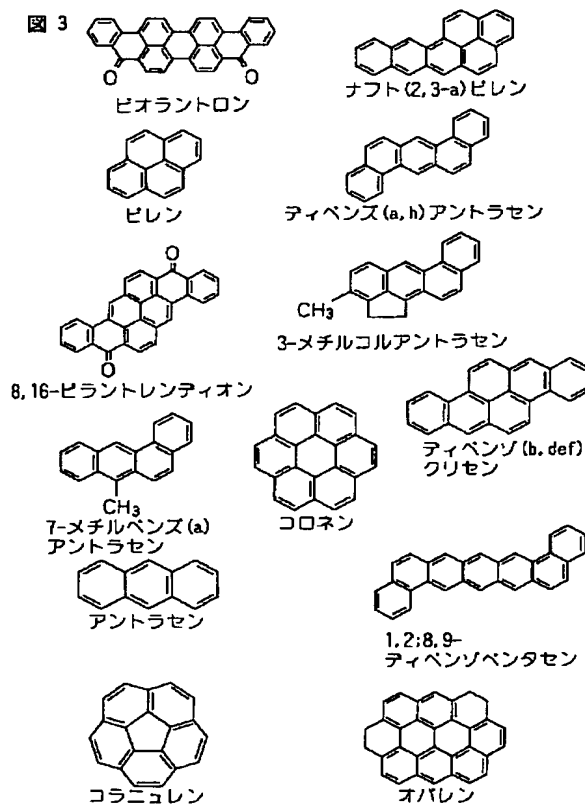
【図 2】

図 2



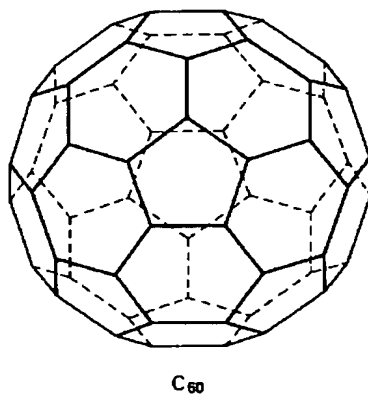
【図 3】

図 3



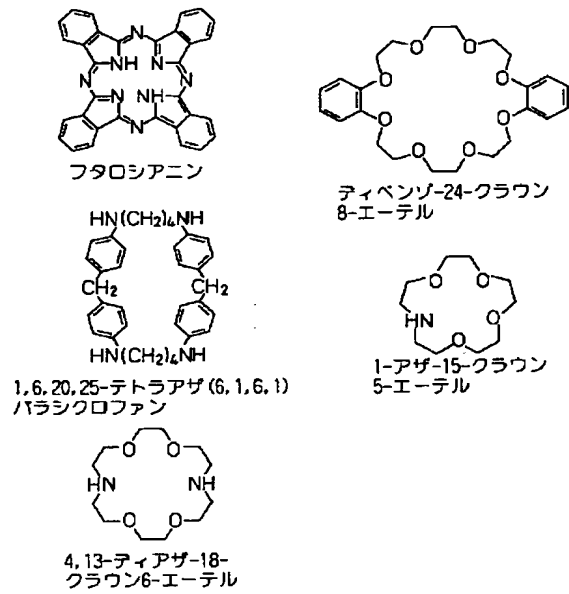
【図 5】

図 5



【図4】

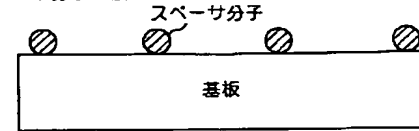
図4



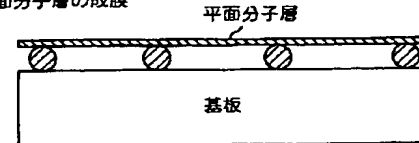
【図6】

図5

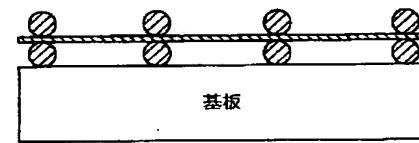
(1) スペーサ分子の散布



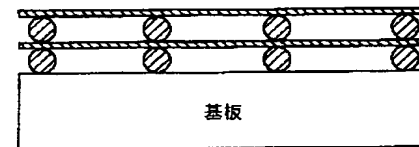
(2) 平面分子層の成膜



(3) スペーサ分子の散布



(4) 平面分子層の成膜



【図7】

図7

